

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)Date d'expédition (jour/mois/année)
06 septembre 2000 (06.09.00)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

DANG, Doris
ATOFINA
DCRD/DPI
Cours Michelet
La Défense 10
F-92091 Paris La Défense Cedex
FRANCERéférence du dossier du déposant ou du mandataire
AM 1516

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale no
PCT/FR00/01552Date du dépôt international (jour/mois/année)
07 juin 2000 (07.06.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

 le déposant l'inventeur le mandataire le représentant commun

Nom et adresse

ELF ATOCHEM S.A.
4/8, cours Michelet
F-92800 Puteaux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de télécopieur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

 la personne le nom l'adresse la nationalité le domicile

Nom et adresse

ATOFINA
4/8, cours Michelet
F-92800 Puteaux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de télécopieur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

| | |
|--|---|
| <input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur | <input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés |
| <input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale | <input type="checkbox"/> aux offices élus concernés |
| <input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international | <input type="checkbox"/> autre destinataire: |

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse
no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Sean Taylor
no de téléphone (41-22) 338.83.38

SNS

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
25 janvier 2001 (25.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/05501 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: B01J 35/10, 23/38, 23/10, 37/02, C01B 15/029

(74) Mandataire: DANG, Doris; ATOFINA, DCRD/DPI, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris La Défense Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:

PCT/FR00/01552

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international: 7 juin 2000 (07.06.2000)

(25) Langue de dépôt:

français

(26) Langue de publication:

français

(30) Données relatives à la priorité:

99/09260 16 juillet 1999 (16.07.1999) FR
99/10310 9 août 1999 (09.08.1999) FR

(84) États désignés (*regional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): ATOFINA [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).

Publiée:

— *Avec rapport de recherche internationale.*

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

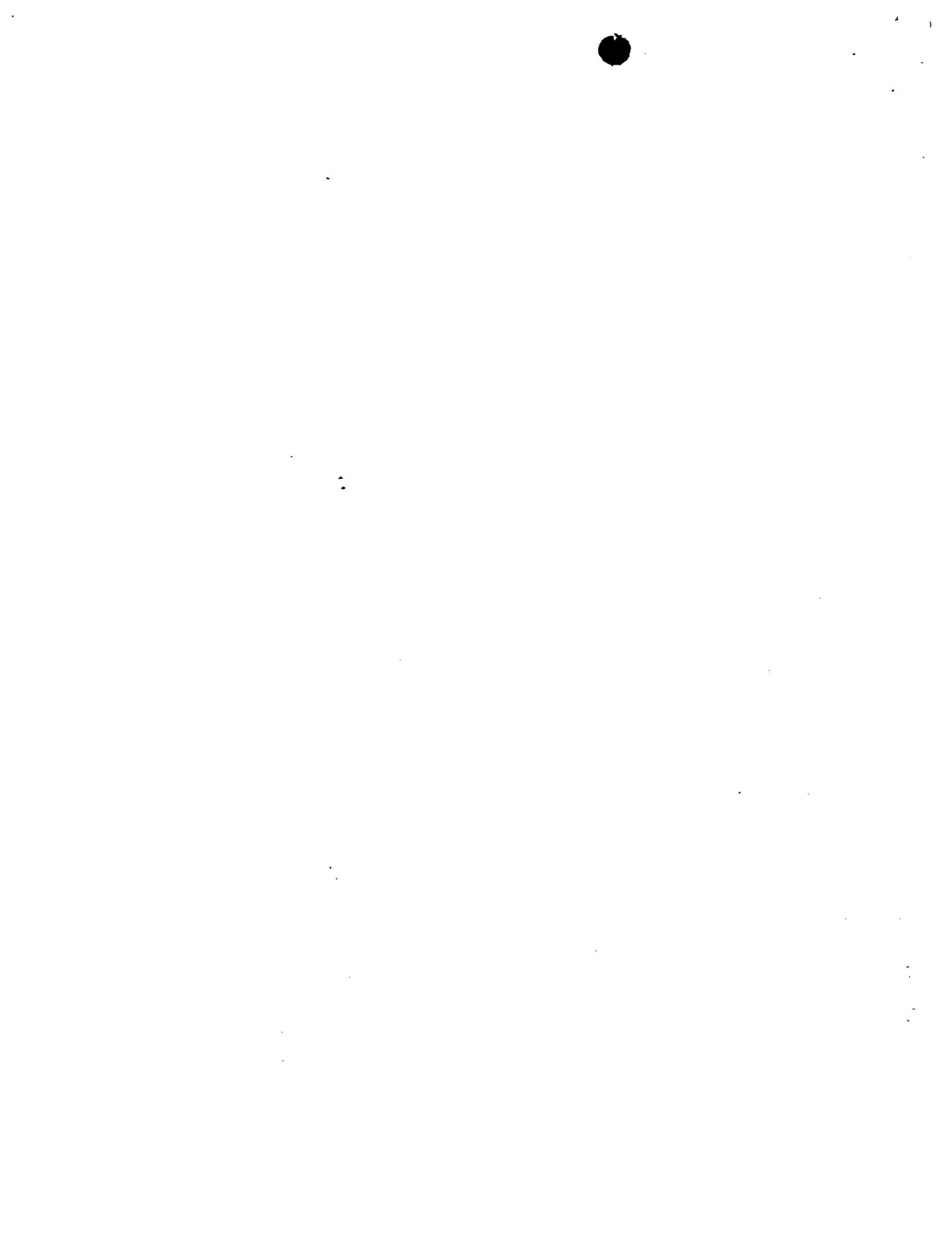
(54) Title: SUPPORTED METAL CATALYST, PREPARATION AND APPLICATIONS FOR DIRECTLY MAKING HYDROGEN PEROXIDE

(54) Titre: CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTÉ, SA PRÉPARATION ET SES APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

(57) Abstract: The invention concerns a supported metal catalyst based on at least one metal selected in the group M consisting of palladium, platinum, ruthenium, rhodium, iridium, holmium, osmium and gold, used for directly making hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen. The invention also concerns a method for making said catalyst comprising successively an impregnating step with a solution based on one or several salt(s) of at least one metal of group M on a support, and a reduction step characterised in that at the end of the reduction step, the catalyst is treated with an aqueous acid solution comprising bromine and bromide ions. The catalyst is characterised by metal or crystallised metal aggregates with size ranging between 0.1 and 20 microns and preferably between 0.1 and 10 microns. The supported bimetal catalyst is preferred, for example Pd-Pt, Au-Pt, Pd-Ho and Pd-Au.

(57) Abrégé: La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté à base d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'holmium, d'osmium et d'or, utilisé dans la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Le procédé de préparation du catalyseur comprenant successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou plusieurs sel(s) d'au moins un métal du groupe M sur un support, et une étape de réduction caractérisée en ce qu'à l'issue de l'étape de réduction, le catalyseur est soumis à un traitement avec une solution aqueuse acide comprenant du brome et des ions bromure. Le catalyseur est caractérisé par des amas de métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20 microns et de préférence comprise entre 0,1 et 10 microns. Le catalyseur bimétallique supporté est préféré, par exemple Pd-Pt, Au-Pt, Pd-Ho et Pd-Au.

WO 01/05501 A1



CATALYSEUR METALLIQUE SUPPORTÉ, SA PRÉPARATION ET SES APPLICATIONS DANS LA FABRICATION DIRECTE DU PEROXYDE D'HYDROGÈNE

5 La présente invention concerne un catalyseur métallique supporté, apte à la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Elle a également pour objet le procédé de fabrication dudit catalyseur ainsi que le procédé de fabrication du peroxyde d'hydrogène mettant en œuvre ledit catalyseur.

10 La faible productivité du procédé de fabrication catalytique du peroxyde d'hydrogène directement à partir d'hydrogène et d'oxygène est un frein à son développement. Des tentatives pour améliorer cette productivité sont nombreuses. On peut citer notamment US 3 336 112, US 3 361 533, US 4 007 526, US 4 009 252, US 4 279 883 et 15 US 4 335 092. Ces études sont principalement basées sur le concept général, à savoir la stabilisation du peroxyde d'hydrogène à l'aide d'agent séquestrant ou d'inhibiteur de décomposition.

D'autres voies pour améliorer la productivité en peroxyde d'hydrogène du procédé direct ont également été explorées. Ainsi, le 20 brevet US 4 379 778 divulgue un procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène dans un milieu aqueux comprenant des inhibiteurs de décomposition, en présence d'un catalyseur palladium-charbon préalablement traité avec un aldéhyde ou une cétone et, de préférence, prétraité également avec une solution diluée 25 d'acide chlorhydrique.

L'emploi d'un bromure dans le milieu aqueux réactionnel du procédé direct de fabrication de peroxyde d'hydrogène est décrit dans le brevet US 4 772 458.

Enfin, les brevets US 5 128 114 et US 5 352 645 décrivent une 30 méthode de préparation des catalyseurs à base de palladium ou platine-palladium supporté sur des microsphères uniformes, non-agglomérées et poreuses de silice, résistant à l'attrition grâce à l'utilisation de citrate d'ammonium ou d'urée comme additif et aptes à la fabrication directe du peroxyde d'hydrogène.

L'exemple 12 du brevet US 5 128 114 décrit la préparation en deux étapes d'un catalyseur supporté contenant environ 0,05 % en poids de platine et 1 % en poids de palladium sur des microsphères poreuses de silice. Le support est d'abord préparé par atomisation d'un mélange de 5 silice Ludox AS 40 et d'urée, puis calciné à 650°C sous azote. Ce support est ensuite ajouté à une solution de Pt et Pd, préalablement préparée par dissolution de H_2PtCl_6 et $PdCl_2$ dans l'eau, portée à une température comprise entre 60 et 70°C et acidifiée par de l'HCl concentré jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 1,2. Le mélange résultant est agité, puis 10 atomisé et enfin, la poudre obtenue est réduite sous courant d'hydrogène à 300°C.

La préparation du catalyseur supporté suivant l'exemple 15 du brevet US 5 352 645 est similaire à celle décrite à l'exemple 12 du brevet US 5 128 114 avec toutefois une différence. En effet, le mélange 15 résultant, au lieu d'être atomisé, est séché sous vide à 100°C pendant toute une nuit, puis le solide séché est réduit sous courant d'hydrogène à 100°C. Des cristallites métalliques de l'ordre de 30 à 50 Å ont ainsi été obtenues.

La Société déposante a mis au point un catalyseur supporté à base 20 d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or et, en particulier, un catalyseur bimétallique supporté. Le catalyseur bimétallique supporté est en général constitué d'un métal du groupe M majoritaire et d'un métal du groupe M minoritaire. Le métal majoritaire représente 25 environ 0,1 à 10 % en poids du catalyseur et de préférence entre 0,5 à 1 % en poids. Le métal minoritaire représente environ 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur et de préférence entre 0,01 et 0,05 %.

Comme métal majoritaire, le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

30 Comme métal minoritaire, le platine et l'holmium sont avantageusement choisis.

Le catalyseur bimétallique supporté particulièrement préféré est constitué de palladium comme métal majoritaire et du platine comme métal minoritaire.

La présente invention vise également un catalyseur plurimétallique supporté constitué d'un métal du groupe M majoritaire et de plusieurs métaux du groupe M minoritaires. Le catalyseur plurimétallique supporté préféré comprend le palladium, comme métal majoritaire, le platine et au moins un métal du groupe M, comme métaux minoritaires.

La teneur en métal majoritaire dans le catalyseur plurimétallique supporté est pratiquement identique à celle du catalyseur bimétallique et, chaque métal minoritaire peut être présent dans le catalyseur en quantité représentant environ 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur et de préférence entre environ 0,01 et 0,05 %.

La présente invention fourni, en outre, un catalyseur monométallique supporté avec, de préférence, le platine ou l'or comme constituant métallique du groupe M. La teneur en constituant métallique est en général compris entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur et de préférence compris entre 0,5 et 1 % en poids.

Le catalyseur métallique supporté selon l'invention est, de préférence, caractérisé par des amas de métal ou métaux cristallisés(s) de taille comprise entre 0,1 et 20 μm et, de préférence, comprise entre 1 et 10 μm .

La silice, l'alumine, le charbon et le silicoaluminate peuvent convenir comme support. Toutefois, on préfère utiliser la silice et avantageusement, des particules de silice de taille moyenne comprise entre 1 et 50 μm . On préfère également utiliser de la silice de surface spécifique BET supérieure à 200 m^2/g et le plus souvent comprise entre 300 et 600 m^2/g . La silice microporeuse d'Aldrich référencée 28,851-9 s'est avérée particulièrement intéressante.

Le taux de fer (Fe) dans le support choisi est, de préférence, inférieur à 0,001 % en poids.

Un deuxième objet de l'invention est un procédé de préparation de catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M précédemment défini. Ce procédé comprenant successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou de plusieurs sel(s) d'au moins un métal, choisi du groupe M, sur un support et, une étape de réduction est caractérisé en ce qu'à l'issue de l'étape de réduction, le

catalyseur est soumis à un traitement avec un solution aqu use (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

Selon la présente invention, la concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) peut être comprise entre 20 et 200 mg/l et 5 de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l. La concentration en brome (Br_2) peut être comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence comprise entre 2 et 10 mg/l.

Le pH de la solution aqueuse (A) est de préférence compris entre 1 et 3.

10 La solution aqueuse (A) peut être préparée par exemple par dissolution d'un bromure de métal alcalin ou alcalino-terreux dans de l'eau, puis par ajout du brome sous forme d'eau de brome de concentration avantageusement voisine de 1 % en poids et enfin, le pH peut être ajusté à l'aide d'un acide. Lorsque le catalyseur à préparer comprend du Pd, la 15 solution (A) est rendue acide par de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique. L'acide orthophosphorique (H_3PO_4) est toutefois préféré.

La solution (A) particulièrement préférée comprend environ 100 mg/l de NaBr , 10 mg/l de Br_2 et 10 g/l d'acide orthophosphorique.

On opère en général avec une quantité de catalyseur supporté 20 réduit comprise entre 5 et 50 g par litre de solution (A). Une quantité de catalyseur voisine de 10 g par litre de solution (A) est préférée.

La température de traitement est en générale comprise entre 10 et 80°C, et de préférence comprise entre 40 et 60°C.

La durée de traitement peut varier dans de larges limites. Cette 25 durée peut être comprise entre 1 et 12 heures, et de préférence comprise entre 4 et 8 heures.

Après le traitement, le solide catalytique est séparé de la solution aqueuse (A) par tout moyen connu, puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C et de préférence voisine de 120°C. Le 30 séchage à pression atmosphérique est le plus souvent utilisé, par exemple à l'aide d'une étuve ventilée.

L'imprégnation du support peut être effectuée par tout moyen connu. Avantageusement, l'étape d'imprégnation consiste à mettre en contact le support choisi avec une solution aqueuse la plus concentrée

possible, du ou des sel(s) d'au moins un métal du groupe M de manière à former une pâte. Cette mise en contact peut être effectuée par ajout de la solution aqueuse concentrée de sel(s) métallique(s), à température ambiante, dans un malaxeur contenant le support. La durée du malaxage 5 dépend en général de la quantité de support mise en jeu, mais pour des raisons de productivité on préfère, après l'ajout de la solution métallique, malaxer pendant environ 0,5 à 3 heures.

Après le malaxage et avant l'étape de réduction, la pâte résultante est de préférence filtrée, puis essorée et enfin séchée. Pour assurer un 10 essorage maximal, il est recommandé de tasser soigneusement la pâte filtrée. A l'issu de l'essorage, le support imprégné est séché à une température de préférence comprise entre 20 et 50°C. Le séchage est avantageusement effectué dans les conditions favorisant une cristallisation lente et, de préférence, en l'absence d'agitation. La durée de 15 séchage dépend en général de la température et de la pression. Elle est le plus souvent comprise entre 1 et 7 jours. A titre indicatif dans une étuve à vide chauffée à 40°C, il suffit de 48 heures pour sécher le solide imprégné et essoré. Le séchage peut également être effectué à température ambiante pendant une semaine.

20 Un mode particulier de préparation du catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M comprend successivement les étapes suivantes :

(a) la mise en contact d'un support, choisi dans le groupe formé par la silice, l'alumine, le charbon et le silicoaluminate, avec une 25 solution aqueuse concentrée de(s) sel(s) d'au moins un métal du groupe M de manière à former une pâte

(b) filtration, essorage, puis séchage de la pâte dans des conditions favorisant une cristallisation lente

(c) réduction du solide séché de l'étape (b)

30 (d) traitement du solide réduit de l'étape (c) avec une solution aqueuse (A) acide, comprenant du brome et des ions bromure

(e) filtration du solide traité à l'étape (d) et séchage à une température comprise entre 100 et 140°C.

Les conditions opératoires préférées de chaque étape de la préparation sont les mêmes que celles décrites précédemment. S'agissant de l'étape de réduction, on peut appliquer les conditions expérimentales déjà utilisées dans l'art antérieur, notamment US 5 128 114 et 5 US 5 352 645.

Tout moyen connu pour favoriser la dissolution des sels métalliques, afin d'obtenir une solution aqueuse concentrée pour l'étape d'imprégnation (a), peut être utilisé. On peut citer notamment l'emploi de quelques gouttes d'acide, d'un léger chauffage et d'agitation à l'aide des 10 ultrasons.

On préfère broyer le solide séché provenant de l'étape (b) avant de la soumettre à l'étape de réduction. De façon pratique, le four utilisé pour la réduction est d'abord purgé par de l'azote pendant un temps suffisant, en général 15 et 60 minutes, puis balayé par de l'hydrogène et ensuite 15 porté à une température comprise entre 250 et 350°C. La durée de réduction du solide à la température choisie peut être comprise entre 1 et 3 heures. Après réduction, le four est ramené à la température ambiante puis, purgé à l'azote.

Un troisième objet de l'invention est le procédé de fabrication 20 directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène. Ce procédé est caractérisé en ce que l'on met en œuvre le catalyseur précédemment décrit et préparé.

Le catalyseur peut être mis en œuvre aussi bien dans un procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène en réacteur tubulaire, 25 qu'en réacteur agité. Il convient tout particulièrement au procédé dans lequel, l'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans le milieu réactionnel aqueux du réacteur agité et de l'oxygène est introduit dans la phase gazeuse continue du réacteur agité.

Le catalyseur peut être avantageusement mis en œuvre dans un 30 procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène selon lequel, l'hydrogène et l'oxygène sont injectés dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux et, de l'oxygène est introduit dans la phase gazeuse continue du réacteur agité en quantité telle que la composition de cette phase gaz us continue soit en dehors de la zone d'inflammabilité.

Le catalyseur s'est avéré très intéressant lorsque le réacteur agité est muni de plusieurs turbines disposées le long d'un axe vertical unique. Lorsque l'hydrogène et l'oxygène sont injectés sous forme de petites bulles dans la partie inférieure du milieu réactionnel aqueux dans des 5 proportions telles que le rapport des débits molaires hydrogène sur oxygène soient supérieurs à 0,0416, une productivité en peroxyde d'hydrogène supérieure à celle de l'art antérieur est obtenue.

Le catalyseur s'est avéré particulièrement intéressant dans un procédé continu de fabrication directe de peroxyde d'hydrogène avec 10 recyclage des réactifs, comme l'hydrogène.

PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation des catalyseurs

Exemple 1

15 On ajoute à température ambiante dans 50 cm³ d'eau déminéralisée :

- 0,33 g de PdCl₂ (réf. Aldrich : 20,588-5)
- 0,021 g de H₂PtCl₆ (réf. Aldrich : 25,402-9)

et quelques gouttes d'HCl à 30 % en poids pour favoriser la 20 dissolution.

- 20 g de silice microporeuse Aldrich (réf. 28,851-9) ayant les caractéristiques suivantes :

Taille moyenne des particules : 25 µm

Surface BET : 500 m²/g

25 Volume des pores : 0,75 cm³/g

Diamètre moyen des pores : 60 Å

sont placés dans un bêcher de verre, agité par un barreau magnétique. On ajoute alors rapidement les 50 cm³ de solution de sels métalliques préparée précédemment.

30 Après 1^h30 d'agitation à 25°C, on obtient une bouillie épaisse qui est filtrée sur un fritté N° 3 et essoré sous vide pendant 2^h30. Le gâteau de filtration est placé dans un cristallisoir sur une toile de verre et séché 48 heures à 40°C dans une étuve à vide. Le solide séché est ensuite réduit dans un courant de 60 Nl/h d'H₂ à 300°C pendant 1^h30 puis 35 refroidi jusqu'à la température ambiante en 6 heures.

Le solide réduit est alors traité à 40°C pendant 5 heures avec 2 000 cm³ de solution contenant 100 mg/l de NaBr, 10 mg/l de Br₂ et 10 g/l d'H₃PO₄.

On filtre ensuite le mélange résultant et on sèche le catalyseur 5 pendant 24 heures à l'étuve ventilée à 120°C.

Après analyse le catalyseur contient 0,7 % de Pd et 0,03 % de platine en poids.

Exemple 2

10 On opère comme pour l'exemple 1 avec comme seule différence que le solide réduit est utilisé directement comme catalyseur sans traitement avec la solution aqueuse bromée.

Exemple 3

15 Après l'imprégnation de la silice comme à l'exemple 1, au lieu de filtrer la bouillie et d'essorer la pâte filtrée, on sèche la bouillie dans un évaporateur rotatif de laboratoire (Heidolph avec un ballon en verre cannelé de 500 cm³). Le ballon tourne dans un bain d'huile à 120°C sous vide de 40 mm Hg. Après l'évaporation, le solide est réduit puis traité 20 comme décrit à l'exemple 1.

Exemple 4

On opère comme décrit à l'exemple 3 sauf que le solide après réduction n'est pas traité par la solution aqueuse bromée.

25

Exemple 5

On opère comme décrit à l'exemple 3 sauf qu'après imprégnation la bouillie est laissé à l'air ambiant pendant une semaine à la place du séchage dans l'évaporateur rotatif.

30

Exemple 6

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pd est remplacé par l'Au.

35

Exemple 7

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pt est remplacé par le Ho.

Exemple 8

On opère comme décrit à l'exemple 1 sauf que le Pt est remplacé par l'Au.

5

Préparation de la solution de peroxyde d'hydrogèneMode opératoire général

Dans un réacteur cylindrique de capacité totale, 1 500 cm³ muni de 2 ou 3 turbines flasquées de 45 mm de diamètre, de 4 contrepales verticales et d'un faisceau tubulaire de refroidissement, on introduit une 10 quantité choisie de milieu réactionnel aqueux et de catalyseur.

Le milieu réactionnel aqueux est préparé par addition de 12 g de H₃PO₄, 58 mg de NaBr et 5 mg de Br₂ dans 1 000 cm³ d'eau déminéralisée.

Le réacteur est pressurisé par injection d'un débit choisi d'oxygène dans la phase gazeuse continue. La pression reste constante grâce à un 15 régulateur de pression. Le milieu liquide est porté à la température choisie par circulation d'eau thermostatée dans le faisceau de tubes de refroidissement.

L'agitation est réglée à 1 900 t/min et des débits choisis d'oxygène et d'hydrogène sont injectés dans la phase liquide au centre de 20 la turbine inférieure.

On mesure le débit et la teneur en hydrogène du mélange gazeux sortant du régulateur de pression. Après l'écoulement du temps de réaction prévu, on coupe l'arrivée d'hydrogène et d'oxygène dans le milieu réactionnel aqueux et on maintient l'injection d'oxygène dans la phase 25 gazeuse continue jusqu'à disparition de l'hydrogène dans cette dernière. On coupe alors l'arrivée d'oxygène et on décomprime le réacteur.

La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est pesée et séparée du catalyseur par filtration sur un filtre Millipore®.

Cette solution est ensuite dosée par iodométrie pour déterminer la 30 concentration en H₂O₂. La sélectivité en H₂O₂ est définie comme étant le pourcentage du nombre de moles d'H₂O₂ formées sur le nombre de moles d'H₂ consommées.

Le taux de conversion est défini comme étant le pourcentage du volume d'H₂ consommé sur le volume d'H₂ introduit.

35 Les résultats catalytiques pour chaque essai sont résumés dans le Tableau I.

| N° d'essai | Catalyseur suivant l'exemple | MILIEU REACTIONNEL | | | CONDITIONS DE REACTIONS | | | | RESULTATS | | | | |
|---------------|------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|------------|---------------------------|---|---|--------------------------|--------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|------|
| | | CATALYSEUR Poids (g) | SOLN. DE TRAVAIL Poids (g) | P (bar) | T° de réaction (°C) | H ₂ injecté dans la phase liquide (Nm ³ /h) | O ₂ injecté dans la phase gaz (Nm ³ /h) | Nombre de turbines | Durée (h) | H ₂ O ₂ (%) | Sélectivité H ₂ O ₂ (%) | Conversion H ₂ (%) | |
| 1 | 1 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 188 | 1 760 | 2 | 3 | 17,5 | 97 | 42,0 |
| 2 | 1 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 188 | 1 760 | 2 | 3 | 17,4 | 98 | 42,0 |
| 3 | 2 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 188 | 1 760 | 2 | 3 | 16,2 | 85 | 45,0 |
| 4 | 3 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 160 | 1 760 | 2 | 3 | 16,3 | 84 | 45,8 |
| 5 | 4 | 6 | 700 | 50 | 20 | 80 | 160 | 1 760 | 2 | 3 | 15,4 | 82 | 44,0 |
| 6 | 1 | 6 | 700 | 50 | 41,2 | 120 | 240 | 2 640 | 2 | 1 | 12,2 | 90 | 60,2 |
| 7 | 5 | 6 | 700 | 50 | 41,5 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 12,4 | 86 | 64,3 |
| 8 | 1 | 8,5 | 1 000 | 50 | 39,8 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 10,6 | 90 | 72,5 |
| 9 | 6 | 8,5 | 1 000 | 50 | 40,5 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 6,4 | 54 | 71,6 |
| 10 | 7 | 8,5 | 1 000 | 50 | 39,5 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 7,8 | 76 | 61,6 |
| 11 | 8 | 8,5 | 1 000 | 50 | 40 | 120 | 240 | 2 640 | 3 | 1 | 7,9 | 73 | 65,6 |

Tableau I

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur supporté à base d'au moins un métal du groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, comprenant successivement une étape d'imprégnation d'une solution à base d'un ou de plusieurs sel(s) d'au moins un métal du groupe M sur un support, et une étape de réduction caractérisée en ce qu'à l'issue de l'étape de réduction, le catalyseur est soumis à un traitement avec une solution aqueuse (A) acide comprenant du brome et des ions bromure.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la concentration des ions bromure dans la solution aqueuse (A) est comprise entre 20 et 200 mg/l, et de préférence comprise entre 20 et 100 mg/l.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la concentration en brome est comprise entre 2 et 20 mg/l et de préférence comprise entre 2 et 10 mg/l.

20

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisé en ce que le pH de la solution aqueuse (A) est compris entre 1 et 3.

25 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4 caractérisé en ce que la température de traitement est comprise entre 10 et 80°C et de préférence comprise entre 40 et 60°C.

30 6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisé en ce qu'après le traitement, le solide catalytique est séparé de la solution A puis séché à une température comprise entre 100 et 140°C.

35 7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6 caractérisé en ce qu'après imprégnation et avant l'étape de réduction, la pâte résultante est filtrée, puis essorée et enfin séchée.

40 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que le séchage est effectué dans des conditions favorisant une cristallisation lente.

9. Catalyseur supporté à base d'au moins un métal choisi dans le groupe M formé de palladium, platine, ruthénium, rhodium, d'iridium, d'osmium, d'holmium et d'or, la teneur d'un métal choisi étant comprise entre 0,1 et 10 % en poids du catalyseur, caractérisé par des amas de métal ou métaux cristallisés de taille comprise entre 0,1 et 20 μm et de préférence comprise entre 0,1 et 10 μm .

10. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le palladium et l'or sont avantageusement choisis.

11. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 9 caractérisé en ce que le catalyseur est un bimétallique supporté dans lequel le métal minoritaire représente entre 0,001 à 0,1 % en poids du catalyseur.

12. Procédé ou catalyseur selon la revendication 11 caractérisé en ce que le métal minoritaire est le platine.

13. Procédé ou catalyseur selon l'une des revendications 1 à 12 caractérisé en ce que le support est une silice de surface spécifique BET, de préférence supérieure à 200 m^2/g .

14. Procédé de fabrication directe du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène caractérisé en ce que l'on met en œuvre un catalyseur selon l'une des revendications 1 à 13.

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

| | | |
|--|--|--|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1516-DD/MD | POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) | |
| Demande internationale n° PCT/FR00/01552 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/06/2000 | Date de priorité (jour/mois/année) 16/07/1999 |
| Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB B01J35/10 | | |
| Déposant ELF ATOCHEM S.A. | | |
| <p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p> | | |
| <p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale</p> | | |

| | |
|--|--|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/08/2000 | Date d'achèvement du présent rapport 13.11.2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international: Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Rumbo, A N° de téléphone +49 89 2399 8407 |





RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01552

i. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):

Description, pages:

1-10 version initiale

Revendications, N°:

1-14 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les séquences de nucléotides ou d'acide aminés divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins feuilles

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01552

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | |
|--|---|
| Nouveauté | Oui : Revendications 1-8 Non : Revendications 9-14 |
| Activité inventive | Oui : Revendications Non : Revendications 1-14 |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications 1-14 Non : Revendications |

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

SECTION V (NOUVEAUTÉ ET ACTIVITÉ INVENTIVE)**1. Etat de la technique**

D1=EP-A-0 266 875; D2=US-A-5 128 114

2. Nouveauté

2.1 Des catalyseurs contenant des amas de palladium (0.3%Pd voir page 9, lignes 9- 10 de D1) ayant des tailles de 1,5 à 2.0 μm (voir page 11, lignes 43 et 45 de D1; référence à 15000 et 20000 [SPEC0623]) dans des supports d'alumine sont décrits dans D1 (voir exemples comparatifs 7 et 8 et ses caractéristiques citées à la page 11, lignes 38-46 et table 2-2).

Le reste de caractéristiques techniques présentes dans les libellés des revendications 10 à 13 sont soit connus de D1 (voir revendications 1 à 4, tables exemples 1 à 17) ou bien constituent des équivalents bien connus de l'homme du métier.

2.2 D2 décrit l'utilisation d'un catalyseur contenant du palladium en état réduit et contenant des ions bromure provenant d'un traitement au bromure (voir colonne 16, lignes 48-59) après réduction (voir colonne 16, lignes 18-25) pour l'obtention du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène qui est préjudiciel pour la nouveauté du sujet de la revendication 14.

En effet, il est évident que le catalyseur obtenu d'accord avec le procédé décrit dans D2 et celui de la présente demande (même sans intervention du brome dans la solution aqueuse) sont identiques. De cela on arrive à la conclusion que les procédés, celui revendiqué et celui décrit dans D2, utilisant des catalyseurs identiques sont aussi identiques et D2 est donc préjudiciel pour la nouveauté de la revendication 14.

2.3 En l'absence d'au moins une caractéristique technique différentielle au vu de D1 et D2 présente dans le libellé des revendications 9 à 14 la nouveauté du sujet revendiqué (revendications 9 à 14) ne pourra être reconnue (Article 33(2) PCT).

3. Activité inventive

Le sujet revendiqué dans les revendications 1 à 8 ne résout aucun problème technique par rapport au sujet décrit dans D2 (catalyseur au palladium en état métallique (réduit) contenant des ions bromure tel que cité dans le point 2.2 ci-dessus). En effet nulle part dans la description n'a pas été montré que la seule



caractéristique différentielle présente dans le libellé de la revendication indépendante n° 1 (à savoir présence des molécules de brome avec des ions bromure dans la solution d'imprégnation après réduction par rapport à la présence isolée des ions bromure décrite dans D2) puisse être considérée responsable de la solution d'un problème technique ne pas résolu par les caractéristiques techniques décrites dans D2.

Des modifications ne résolvant un problème technique non résolu dans l'état de la technique, sont considérées évidentes pour l'homme du métier et ne sont pas inventives (Article 33(3) PCT).

SECTION VIII (CLARTÉ)

1.1 Le sujet revendiqué n'est pas clair du fait que la revendication indépendante 1 contient des caractéristiques techniques (présence des ions bromure dans le catalyseur obtenu, présence des métaux en état réduit) qui ne font pas partie du libellé de la revendication indépendante n° 9 et vice-versa (le libellé de la revendication 9 exige la présence des amas de métal d'une certaine taille qui n'est caractéristique essentielle présente dans le libellé de la revendication indépendante n° 1).

Un tiers ne peut donc savoir quelles sont les caractéristiques essentielles de l'invention.

Les revendications indépendantes 1 et 9 ne remplissent donc les conditions requises par l'article 6 PCT, qui prévoient qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

1.2 Les libellés des revendications 10 à 13 contiennent des termes ("procédé ou catalyseur" et sa référence à l'une des revendications de procédé 1 à 8 ou de produit 9) empêchant de savoir si la revendication concernée appartient à la catégorie "produit" (catalyseur) ou à la catégorie "procédé". La catégorie des revendications doit être clarifiée en incluant dans le libellé de chaque revendication une seule catégorie de revendication (soit produit ou procédé mais non les deux catégories simultanément) et les faisant dépendantes de revendications de la même catégorie.



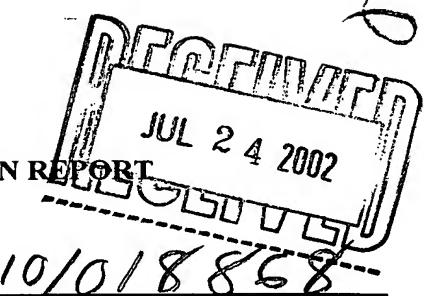
Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)



| | | |
|--|---|---|
| Applicant's or agent's file reference AM 1516 | FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416) | |
| International application No. PCT/FR00/01552 | International filing date (day/month/year) 07 June 2000 (07.06.00) | Priority date (day/month/year) 16 July 1999 (16.07.99) |
| International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 35/10 | | |
| Applicant | ATOFINA | |

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

| | |
|---|--|
| Date of submission of the demand 30 August 2000 (30.08.00) | Date of completion of this report 13 November 2001 (13.11.2001) |
| Name and mailing address of the IPEA/EP | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01552

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

the international application as originally filed.

the description, pages 1-10, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages _____, filed with the letter of _____,
pages _____, filed with the letter of _____.

the claims, Nos. 1-14, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____.

the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description, pages _____
 the claims, Nos. _____
 the drawings, sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR 00/01552

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

| | | | |
|-------------------------------|--------|------|-----|
| Novelty (N) | Claims | 1-8 | YES |
| | Claims | 9-14 | NO |
| Inventive step (IS) | Claims | | YES |
| | Claims | 1-14 | NO |
| Industrial applicability (IA) | Claims | 1-14 | YES |
| | Claims | | NO |

2. Citations and explanations

NOVELTY AND INVENTIVE STEP

1. Prior art

D1 = EP-A-0 266 875; D2 = US-A-5 128 114

2. Novelty

2.1 D1 describes (see comparative Examples 7 and 8 and the features cited on page 11, lines 38-46 and Table 2-2) catalysts containing palladium clusters (0.3% Pd, see page 9, lines 9-10 of D1), ranging in size from 1.5 to 2.0 μm (see page 11, lines 43 and 45 of D1; reference is made to 15000 and 20000 [SPEC' 623]), on alumina supports.

The remaining technical features defined in Claims 10 to 13 are either known from D1 (see Claims 1 to 4, Tables, Examples 1 to 17) or are equivalents familiar to a person skilled in the art.

2.2 D2 describes a catalyst containing palladium in a reduced state and containing bromide ions originating from a bromide treatment (see Column 16, lines 48-59) following a reduction step (see Column 16, lines 18-25),



used in obtaining hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, thereby depriving the subject matter of Claim 14 of novelty.

2.3 In the absence, in Claims 9 to 14, of at least one distinguishing technical feature with respect to D1 and D2, the novelty of the claimed subject matter (Claims 9 to 14) cannot be recognised.

3. Inventive step

The subject matter claimed in Claims 1 to 8 does not solve any technical problem in relation to the subject matter described in D2 (catalyst containing palladium in (reduced) metallic state containing bromide ions as cited in paragraph 2.2 above). Indeed, the description does not provide any evidence that the single distinguishing feature defined in independent Claim 1 (namely, the presence of bromine molecules with bromide ions in the impregnation solution following reduction, as opposed to the presence of only bromide ions described in D2) can be considered to solve any technical problem that is not solved by the technical features described in D2.

Modifications that do not solve any technical problem that has not been solved in the prior art are considered to be obvious to a person skilled in the art and are not inventive (PCT Article 33(3)).



VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1.1 The subject matter claimed is unclear, as independent Claim 1 contains technical features (presence of bromide ions in the catalyst obtained, presence of metals in a reduced state) that do not form part of the wording of independent Claim 9 and vice-versa (according to the wording of Claim 9, the presence of metal clusters of a certain size is required, whereas this is not an essential feature according to the drafting of independent Claim 1).

It would therefore be impossible for a third party to determine the essential features of the invention.

Independent Claims 1 and 9 do not therefore meet the requirements of PCT Article 6, according to which an independent claim should contain all the essential technical features required to define the invention.

1.2 Because of the use, in the wording of Claims 10 to 13, of certain terms ("method or catalyst", and the reference therein to any one of method Claims 1 to 8 or product Claim 9), it is impossible to determine the category of said claims, i.e. "product" (catalyst) or "method". The category of the claims should be clarified by including in the wording of each claim a single category of claim (either method or product, but not both simultaneously) and by referring back to claims belonging to the same category.



101018868

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

REC'D 15 NOV 2001

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL PCT

(article 36 et règle 70 du PCT)

| | | |
|--|---|---|
| Référence du dossier du déposant ou du mandataire AM 1516-DD/MD | POUR SUITE A DONNER | voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416) |
| Demande internationale n° PCT/FR00/01552 | Date du dépôt international (jour/mois/année) 07/06/2000 | Date de priorité (jour/mois/année) 16/07/1999 |

Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB
B01J35/10

Déposant

ELF ATOCHEM S.A.

1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2. Ce RAPPORT comprend 5 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.
 - Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).

Ces annexes comprennent feuilles.

3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:

- I Base du rapport
- II Priorité
- III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle
- IV Absence d'unité de l'invention
- V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration
- VI Certains documents cités
- VII Irrégularités dans la demande internationale
- VIII Observations relatives à la demande internationale

| | |
|--|--|
| Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 30/08/2000 | Date d'achèvement du présent rapport 13.11.2001 |
| Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465 | Fonctionnaire autorisé Rumbo, A N° de téléphone +49 89 2399 8407 |





RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01552

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les éléments de la demande internationale (les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)):

Description, pages:

1-10 version initiale

Revendications, N°:

1-14 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listages des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- de la description, pages :
- des revendications, n°s :
- des dessins, feuilles :

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01552

5. Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)

6. Observations complémentaires, le cas échéant :

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

| | |
|--|---|
| Nouveauté | Oui : Revendications 1-8 Non : Revendications 9-14 |
| Activité inventive | Oui : Revendications Non : Revendications 1-14 |
| Possibilité d'application industrielle | Oui : Revendications 1-14 Non : Revendications |

**2. Citations et explications
voir feuille séparée**

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

SECTION V (NOUVEAUTÉ ET ACTIVITÉ INVENTIVE)**1. Etat de la technique**

D1=EP-A-0 266 875; D2=US-A-5 128 114

2. Nouveauté

2.1 Des catalyseurs contenant des amas de palladium (0.3%Pd voir page 9, lignes 9- 10 de D1) ayant des tailles de 1,5 à 2.0 µm (voir page 11, lignes 43 et 45 de D1; référence à 15000 et 20000 [SPEC0623]) dans des supports d'alumine sont décrits dans D1 (voir exemples comparatifs 7 et 8 et ses caractéristiques citées à la page 11, lignes 38-46 et table 2-2).

Le reste de caractéristiques techniques présentes dans les libellés des revendications 10 à 13 sont soit connus de D1 (voir revendications 1 à 4, tables exemples 1 à 17) ou bien constituent des équivalents bien connus de l'homme du métier.

2.2 D2 décrit l'utilisation d'un catalyseur contenant du palladium en état réduit et contenant des ions bromure provenant d'un traitement au bromure (voir colonne 16, lignes 48-59) après réduction (voir colonne 16, lignes 18-25) pour l'obtention du peroxyde d'hydrogène à partir d'hydrogène et d'oxygène qui est préjudiciel pour la nouveauté du sujet de la revendication 14.

En effet, il est évident que le catalyseur obtenu d'accord avec le procédé décrit dans D2 et celui de la présente demande (même sans intervention du brome dans la solution aqueuse) sont identiques. De cela on arrive à la conclusion que les procédés, celui revendiqué et celui décrit dans D2, utilisant des catalyseurs identiques sont aussi identiques et D2 est donc préjudiciel pour la nouveauté de la revendication 14.

2.3 En l'absence d'au moins une caractéristique technique différentielle au vu de D1 et D2 présente dans le libellé des revendications 9 à 14 la nouveauté du sujet revendiqué (revendications 9 à 14) ne pourra être reconnue (Article 33(2) PCT).

3. Activité inventive

Le sujet revendiqué dans les revendications 1 à 8 ne résout aucun problème technique par rapport au sujet décrit dans D2 (catalyseur au palladium en état métallique (réduit) contenant des ions bromure tel que cité dans le point 2.2 ci-dessus). En effet nulle part dans la description n'a pas été montré que la seule



caractéristique différentielle présente dans le libellé de la revendication indépendante n° 1 (à savoir présence des molécules de brome avec des ions bromure dans la solution d'imprégnation après réduction par rapport à la présence isolée des ions bromure décrite dans D2) puisse être considérée responsable de la solution d'un problème technique ne pas résolu par les caractéristiques techniques décrites dans D2.

Des modifications ne résolvant un problème technique non résolu dans l'état de la technique, sont considérées évidentes pour l'homme du métier et ne sont pas inventives (Article 33(3) PCT).

SECTION VIII (CLARTÉ)

1.1 Le sujet revendiqué n'est pas clair du fait que la revendication indépendante 1 contient des caractéristiques techniques (présence des ions bromure dans le catalyseur obtenu, présence des métaux en état réduit) qui ne font pas partie du libellé de la revendication indépendante n° 9 et vice-versa (le libellé de la revendication 9 exige la présence des amas de métal d'une certaine taille qui n'est caractéristique essentielle présente dans le libellé de la revendication indépendante n° 1).

Un tiers ne peut donc savoir quelles sont les caractéristiques essentielles de l'invention.

Les revendications indépendantes 1 et 9 ne remplissent donc les conditions requises par l'article 6 PCT, qui prévoient qu'une revendication indépendante doit contenir toutes les caractéristiques techniques essentielles à la définition de l'invention.

1.2 Les libellés des revendications 10 à 13 contiennent des termes ("procédé ou catalyseur" et sa référence à l'une des revendications de procédé 1 à 8 ou de produit 9) empêchant de savoir si la revendication concernée appartient à la catégorie "produit" (catalyseur) ou à la catégorie "procédé". La catégorie des revendications doit être clarifiée en incluant dans le libellé de chaque revendication une seule catégorie de revendication (soit produit ou procédé mais non les deux catégories simultanément) et les faisant dépendantes de revendications de la même catégorie.

